

図 3.14: $v = 10, 100, 1000, 4000, 16000$ の調和振動子の波動関数から求めた存在確率密度分布。 v が大きくなるにつれて、古典的な分布に近づいていく。

3.6.1 調和振動子の運動量

最低値の波動関数の運動量を求めるために、波動関数を運動量演算子に代入してみると、運動量演算子に含まれている虚数単位が残ってしまうし、微分により関数系が変わるので、式として成立せず、この波動関数は運動量演算子の固有関数でないことが確認できる。これは、井戸型ポテンシャルと同じように往復運動になるのだから、物理的に唯一運動量が出てこないのは当然のことである。前の章の不確定性原理のところで行ったように、波動関数をフーリエ変換すると、ガウス分布の波数分布が求まり、それからこの状態に含まれている運動量の分布を知ることができる。

3.7 2次元の回転

水素原子は古典的には陽子（原子核）の周りを電子が回っているものである。それが、量子論的にどのようなイメージになるかは、先の話になるのだけれど、そこに行きつくためには、回転運動をどのように扱うかを理解していなければならない。ここでは、まず、2次元の回転を扱った後で、3次元の回転に移る。2次元の回転は基本的には、それほど難しくはない。ただ、座標系の変換と周期的境界条件という2つのことに気をつけてほしい。

3.7.1 角運動量

2次元の回転運動に入る前に、角運動量の話をしつぱかり行う。今後出てくることになる角運動量の空間量子化などの話をするためには、角運動量ベクトルの話をしておかなければならない。

通常の直線運動において運動量は $\vec{P} = m\vec{v}$ で定義される。ここで、注意しておくべきことは、運動量はベクトル量、すなわち大きさと方向をもった量であることである。運動量がベクトルであるから、運動量保存則を考える場合には、その大きさだけでなく方向も注意しなければならない。

ある点を中心に半径 r の円周上を動く粒子を考えよう。このような回転運動の場合に、粒子の運動量を考えようとすると、困ったことに行き当たる。速度 v の大きさが一定であるにしても、常に方向が変わるために粒子の進行方向で運動量を定義しようにも満足な定義ができないのである。直線運動の場合には運動の方向が不変だから運動量が素直に定義できた。では、回転運動で不変な物はなにかというと、それは回転軸である。

つまり、回転軸の方向にベクトルを定義すれば、粒子の進行方向がいかに変わろうとも軸の方向は変わらない。数学的には、このような場合には、ベクトル積により表現できる。

ベクトル積は

$$\vec{J} = \vec{r} \times m\vec{v} = |\vec{r}| \times |m\vec{v}| \times \sin \phi \quad (3.52)$$

で定義される。ベクトル積の方向は右ネジの進む方向である。ここで、粒子の速度 v はラジアン単位で測定して角度変化である角速度 ω と回転中心からの距離 r の積になっている。すなわち

$$|\vec{v}| = |\vec{r}| \omega \quad (3.53)$$

であり、これより上の式は

$$J = r \times mr\omega = mr^2\omega \quad (3.54)$$

となり J は mr^2 に比例する。ここで、 mr^2 は慣性モーメントと呼ばれ、慣例として I で記される。この表記を用いると

$$J = I\omega \quad (3.55)$$

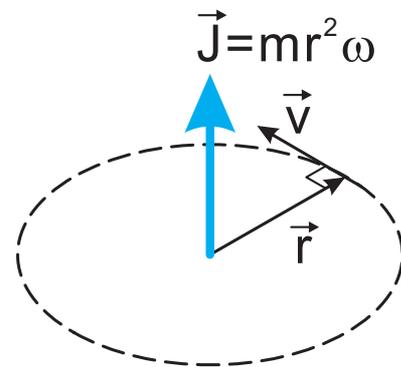


図 3.15: 角運動量ベクトル

で、回転運動する粒子のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(r\omega)^2 = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{J^2}{2I} \quad (3.56)$$

となる。

角運動量は普通の運動量と同じにベクトル合成出来る。とはいえ、回転方向に垂直にベクトルがあるために、角運動量の合成結果は普通のベクトルの合成結果より感覚的にとらえにくい。図 3.16 にコマの歳差運動を意識した角運動量ベクトルの合成を示す。

図左は時計回りに回転している状態で、角運動量ベクトルは下を向いている。この状態でコマを反転すると、回転方向は反時計回りになるので、図右のように角運動量ベクトルは上向きになる。このコマの回転軸を緑の円弧のように倒そうとする。倒す動きはコマの軸が地面に接した部分を回転中心とする回転運動なので、これは緑の矢印のような角運動量を持っている。

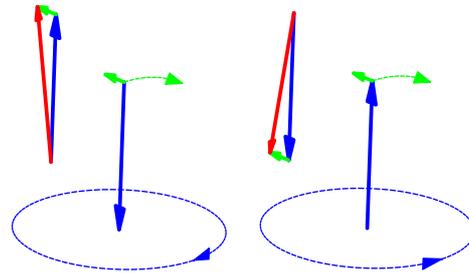


図 3.16: 歳差運動

コマの回転の角運動量と倒す動きの角運動量を合成すると、赤で示したベクトルとなる。このベクトルの方向がコマの新たな回転軸となる。元々の青色の回転軸と比べると、倒そうとした方向に対して 90° の角度方向に倒れ込み、またコマを上下反転すると倒れ込む方向も反転することが予想される。

実際にコマを回してみるとこの予想が正しいか確認できる。写真に示したものは地球ゴマという科学玩具の草分け的存在の品である。ピポット軸受け (的) 構造をしたコマで、回転部分は直接地面とは接触しない構造になっている。このため、回転中のコマを 180 度反転させるという芸が容易にできる。地球ゴマは 1 面が緑、反対側が緑の補色のマゼンタに塗られているので、色で上下反転しているのをきちっと確認できる。

また、角運動量合成の図を眺めると、コマの回転軸が鉛直方向に近い場合には、コマを倒そうとする力は弱いので、歳差運動のもととなる横向きの角運動量は小さいけれど、回転軸が鉛直方向からより大きく傾いた状態では、倒れる力

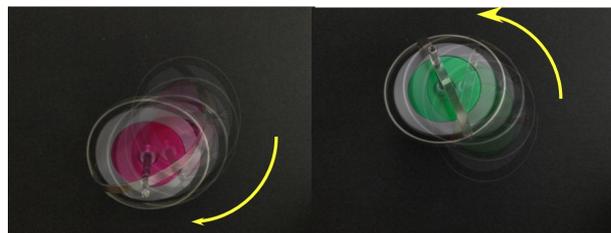


図 3.17: コマを上下反転させたときの歳差運動方向の変化

が大きくなり横向きの角運動量が大きくなるので、歳差運動の早さが増すことが

予想される。これもコマを使って確かめることができる。

角運動量ベクトルは運動量ベクトルとは多少異なった性質を持っている。鏡に映した時の符号の反転の様子が運動量と角運動量ベクトルで異なるのである。それを次の2つの場合について調べてみよう。

一つ目はベクトルと平行な鏡面にベクトルを映した時に何が起こるかである。この時、通常の運動量ベクトルは方向を変えない。一方、角運動量ベクトルは回転方向が逆になるので、鏡の中では逆向きになる。

続いて、ベクトルに垂直な鏡面に映った場合を考えてみる。運動量ベクトルの場合には、運動方向が逆転するので、ベクトルの方向は逆転する。一方、角運動量ベクトルの場合は、回転方向は変わらず、ベクトルの方向は変化しない。

通常の運動量ベクトルを極性ベクトル、角運動量ベクトルを軸性ベクトル（もしくは擬ベクトル）と言う。

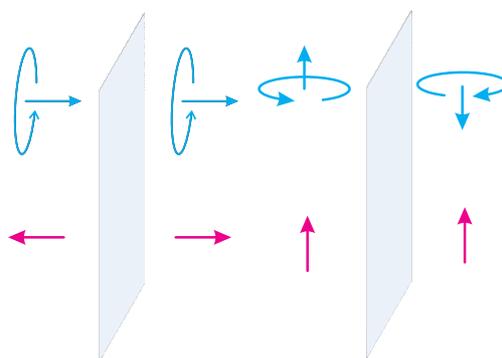


図 3.18: 角運動量ベクトルと通常のベクトルの鏡映による変化

3.7.2 円周上の粒子の動き

円周上を粒子が運動するためには、何らかの意味で向心力と遠心力が釣り合っている必要がある。ここでは、そのあたりには、あまり考えないで粒子は何らかの理由により円周上に運動範囲が制限されているものとする。この時、どのような座標系を使ってシュレディンガー方程式を立てるかが最初の大きな問題になる。 (x, y) のいわゆるデカルト座標系（英語表記をいれる）を用いるのは、決して賢い手法ではない。なにしろ、そうすると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi(x, y) = E_{x,y} \Psi(x, y) \quad (3.57)$$

という2次元のシュレディンガー方程式の $x^2 + y^2 = r^2$ となるような解を探さなければならぬのだけれども、とてもやりたくなるような作業ではない。それよりは、同じ2変数でも、中心からの距離 r とある基準点からの角度 ϕ で表される極座標（2次元）を用いる方がはるかに目見通しがよく、かつ計算が簡単になる³⁰。

³⁰角度記号としては、 θ の方が一般的だが、次の3次元の話で θ が出て来るので、ここでは ϕ を用いる。

極座標値と通常の座標の値の間には

$$\begin{aligned} x &= r \cos \phi \\ y &= r \sin \phi \end{aligned} \quad (3.58)$$

と

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2} \\ \phi &= \tan^{-1} \frac{y}{x} \end{aligned} \quad (3.59)$$

という関係がある。

さて、 x, y で表記された2次元のシュレディンガー方程式を、 r, ϕ という極座標で表記された2次元のシュレディンガー方程式に変換するには、微分演算子が、座標変換によりどのように変化するかを調べておかなければならない。何故なら図 3.19 に示すように、 Δx や Δy の変化は原点に対する方向により、 r と ϕ の変化量が違ってしまふからである。

合成関数の微分は

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.60)$$

である。座標値間の関係式より

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{2x}{2\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{x}{r} = \cos \phi \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} &= \frac{-y}{x^2 + y^2} = \frac{-r \sin \phi}{r^2} = \frac{-\sin \phi}{r} \\ \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \phi \\ \frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{r \cos \phi}{r^2} = \frac{\cos \phi}{r} \end{aligned} \quad (3.61)$$

なので、これより

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (3.62)$$

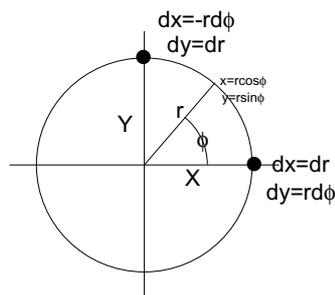


図 3.19: 原点からの角度により x と y 方向の微小変形の r と ϕ に対する影響は異なる

である。よって、シュレディンガー方程式に出てくる2階微分の部分は

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} = \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
 &= \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
 &= \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos \phi \sin \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}
 \end{aligned} \tag{3.63}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial y^2} &= \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y} = \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
 &= \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
 &= \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\cos \phi \sin \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}
 \end{aligned} \tag{3.64}$$

となる。これより

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} &= \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos \phi \sin \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
 &\quad + \frac{\sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
 &\quad + \frac{\cos^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\cos \phi \sin \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\
 &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}
 \end{aligned} \tag{3.65}$$

という結果が得られる。

円周上の運動を考えると r が一定であり、 r の偏微分は0になるので、最終的には

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{1}{r^2} \frac{d^2}{d\phi^2} \tag{3.66}$$

となる。

ここで、示したプロセスは、座標変換にともなう微分演算子の変換としてポピュラーなもので、物理の電磁気の演習でもきつとやることになると思う。

3.7.3 円周上のシュレディンガー方程式の解

円周上の粒子のシュレディンガー方程式が求められたので、波動関数を求めることにしよう。2次元の円上の粒子のシュレディンガー方程式であるけれども、半径が一定であるが故に、実質的に1変数のシュレディンガー方程式となっている。そして、ポテンシャルは0である。シュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d\psi^2}{d\phi^2} = E\psi \quad (3.67)$$

であり、係数こそ違うものの1次元自由空間のシュレディンガー方程式と同型である。これを变形すると

$$\frac{d\psi^2}{d\phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi \quad (3.68)$$

なので、方程式の一般的な解は

$$\psi = Ae^{im_l\phi} + Be^{-im_l\phi} \quad (3.69)$$

ただし、

$$m_l^2 = \frac{2IE}{\hbar^2} \quad (3.70)$$

あるいは

$$E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \quad (3.71)$$

となる。



図 3.20: 左図では円周を一周したときに、波動関数は同じ位相になっている。このため2周目も1周目と同じ軌跡を描く。一方右の図では1周した後で、波動関数の位相は最初とは異なった物になっている。このため2周目の軌跡は1周目とは重ならない。この場合、両方の波、さらに-1周や3周目の波が干渉を引き起こして結果的に振幅が0となってしまう。円周上で進行波としての波が生き残るためには、1周したときに、同じ位相になっている必要がある。

ここで、円周上の波動関数は進行波であるけれども、円周上で進行波が安定に存在するための条件が存在している。何故それが必要となるかを図 3.20 を用いて説明しよう。図に示されているように、円周を 1 周した後で、波の位相が初期値とずれてしまっていると、干渉により波が存在出来なくなる。円周上で波が安定に存在するためには、1 周後に位相がもとと同じ値になっている必要がある。これは、周期提起境界条件と呼ばれるもので、固定端や自由端の境界条件とは異なり進行波としての定常波と共存できるものである。³¹。

3.7.4 周期的境界条件

円周上の粒子の場合周期的境界条件は

$$\Psi(\phi) = \Psi(\phi + 2n\pi) \quad (3.72)$$

で与えられる。ただし、 n は 0 および正負の整数である。一回りまわったときに関数の値が同じならよいというものである。井戸型ポテンシャルの境界条件とは異なり、特定の ϕ の値の時（例えば $\phi = 0$ ）で、波動関数が特定の値（ $\psi(0) = 0$ ）にならなくてよいことには注意しなければならない。

井戸型ポテンシャルの場合には、境界条件により、波動関数は \sin 関数だけとなったが、周期的境界条件の場合には、 \sin と \cos の両方が生き残る。物理的には、周期的境界条件は定常波ではなく進行波を記述するための物なのである。

$$\psi(\phi + 2\pi) = e^{im_l(\phi+2\pi)} = e^{im_l\phi} e^{im_l2\pi} = \psi(\phi) e^{im_l2\pi} \quad (3.73)$$

なので、これより

$$e^{im_l2\pi} \equiv 1 \quad (3.74)$$

であるべきであり、

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.75)$$

となる³²。 m_l が回転の量子数である。井戸型ポテンシャルの場合には、半波長ごとの波が許されたが、周期的境界条件では全波長の波しか許されない。また、量子数の値は、正の整数の限定されず、0 と負符号の正数も含んでいる。

³¹従って波動関数は $\sin m\phi$ や $\cos m\phi$ ではなく、 $e^{\pm im\phi}$ と複素数になる。

³² $e^{ix} = 1$ となるのは x が 0 か n を整数として $2n\pi$ である時であることを思い出せ

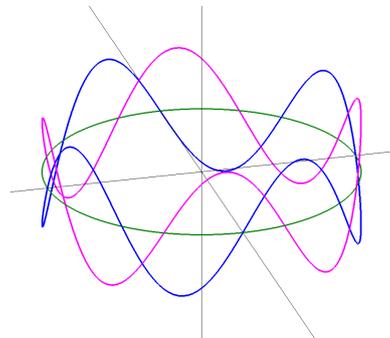


図 3.21: 周期的境界条件。図では 1 周の間に 4 回振動する波を描いている。2 つの波で位相が異なっているが、両方とも周期的境界条件を満たしている。

井戸型ポテンシャルの場合には、量子数が0になると波動関数の値は常に0になってしまい、粒子が存在しない状況になってしまった。しかし、今の場合、量子数0をいれても、余弦項は生き残り粒子は存在するので物理的に大丈夫である。量子数がマイナスの場合は角運動量を計算してやると³³、正の場合とは逆符号になる。量子数がプラスかマイナスかで粒子が回転する方向が逆であることを示しており、量子数の正と負で物理的に異なった状況に対応している。これが、回転運動においては、マイナスの量子数も意味を持つ理由である。

1次元井戸型ポテンシャルへの周期的境界条件の当てはめ

ここで、少しばかり寄り道をして、1次元系に周期的境界条件を当てはめた場合の状況を扱う³⁴。

一端の座標が0、もう一端の座標がLの区間を考える。ポテンシャルが井戸の外で無限大の井戸型ポテンシャルの境界条件は $\psi(0) = \psi(L) = 0$ であった。それに対して周期的境界条件は、式(3.72)の ϕ を x に、 2π を L に置き換えた

$$\psi(x) = \psi(x + nL) \quad (3.76)$$

となる。ここで n は0を含む任意の整数である。

長さLの1次元の物体を考えた場合に、物体の両端は繋がってはいない。このため、1次元の物体に対して周期的境界条件を当てはめることは腑に落ちないのではないかと思う。確かにその通りなのだけれども、周期的境界条件は進行波解を持っているため、物質中の電子の移動、即ち電気伝導を扱うのにとっても役に立つのである。

図3.22にポリアセチレンに電池をつないで電気を流すところを描いてみた。物に電気を流すには閉ループを作る必要がある。そして、閉ループに電気が流れ続ける以上は、閉ループ全体で考えた場合に電子の波動関数が上に記した周期的境界条件を満たしていなければならないはずである。その時には、ポリアセチ

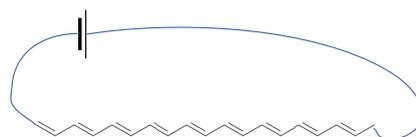


図 3.22: ポリアセチレンに電気を流す

レンの両端で波動関数は特定の位相関係にあるはずである。その位相関係はおそらくは波動関数の波長によって異なってしまうのだけれど、一つのフィクション

³³運動量の計算の場合と同じように、角運動量演算子を作用させればよい。

³⁴1次元の井戸型の方が円周より波動関数を書きやすく、周期的と普通の井戸型の違いを明示的に見せられるのだ

としてポリアセチレンを出ていく電子がその位相で反対側から入ってくるとするのは、それほど無理な話ではないと思う。もちろん、このような仮定を置いた結果として、現実の世界と合わないような破綻が生じた場合には、潔く仮定を引っ込める必要があるけれど、この仮定により随分とすっきりと計算が進むこともあり、破綻がないのなら有用な仮定として使っていくことは悪くないだろうと思う。

そこで、周期的境界条件を活用することにして、とりあえず、 $n = 1$ としておこう。周期的境界条件は井戸の中の任意の場所で成立しなければならない。 $\psi(x)$ と $\psi(x + nL)$ が全領域で重ならなければならないのだ。そのためには波長の整数倍が幅 L に等しければよい。というわけで、 L と波長が丁度等しい場合の図を描いて見よう (図 3.23)。

井戸型の境界条件では、最低次で、井戸の中には波長の半分の領域が収まっていたけれども、周期的境界条件では波長全部が収まっていないといけない。井戸型と違って、井戸の一端で波動関数を 0 になる必要はない。これは重要な点だ。

ところで、波長の整数倍が幅 L に等しければよいと言ったけれど、自然数ではなく整数と宣言したからには 0 も含まれている。波長の 0 倍というと考えにくいけれども波数ベクトルで考えれば、どんな波かは理解できる。波長にかける数が 1 の時は波長は L であり波数は $2\pi/L$ 、そして整数が 2 の時は波長は $L/2$ なので波数は $2 \times 2\pi/L$ となる。一般に掛ける数が m の場合、波数は $m \times 2\pi/L$ となるので、数が 0 の場合は波数も 0、波長は無限大であり、どこでも値の変化はなく一定値となる。定数は確かに周期的境界条件を満足している。

波数 0 の状態のエネルギーを計算すると 0 になる。周期的境界条件下では最低エネルギーは 0 となる。これは、粒子が止まっていることに相当するので、運動量も 0 であり、運動量の不確定性が存在しないことになる。ということは、不確定性関係から位置の不確定性は無限大でなければならないはずだ。しかし、井戸の幅は L という有限の値だ。一見するとパラドックスのようだが、周期的境界条件より、粒子が x にいたとしても、その位置が単なる x なのか $x + L$ なのか $x + nL$

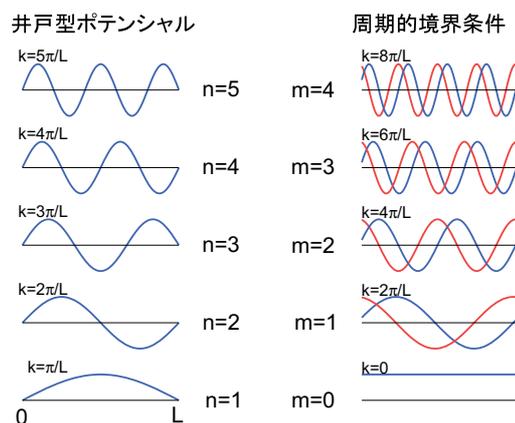


図 3.23: 通常の井戸型と周期的境界条件下の井戸型の波動関数。周期的境界条件下では、井戸の両側で波動関数が 0 である必然はない。周期的境界条件では、青 (赤) で波動関数の実数部分を赤 (青) で虚数部分を示している。一方の色で波動関数が 0 を横切っている、もう一方は有限の値を持っており、空間のある場所で波動関数が 0 になることはない。

なのかの区別は付かない。定義域は負の無限大から正の無限大まで広がっており、粒子の本当の座標がその中のどこにいるかは分からないのだ。

3.7.5 エネルギーと角運動量

得られた波動関数をシュレディンガー方程式に代入すればエネルギーが求められるけれど、すでにエネルギーと回転の量子数 m_l の関係はわかっているので、その式をここでふたたび掲載する。

$$E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \quad (3.77)$$

ここで、 m_l は0および正負の整数である。この式より、一番低い回転エネルギーは0であることがわかる。1次元の井戸型ポテンシャルにしる、調和振動子にしる0ではない零点エネルギーがあったが、回転運動に関しては0点エネルギーが存在しない。系は回っていないことがあってもよい。

角運動量求めるのには、正統的には角運動量演算子を用いなければならないのだけれど、ここでは、角運動量と回転エネルギーの式から角運動量を引きずり出すと³⁵、

$$\frac{J^2}{2I} = E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \quad (3.78)$$

より

$$J = m_l \hbar \quad (3.79)$$

となる。

ここでまた、再び重要なことは角運動量が正確に定まることである³⁶。角運動量が定まるのは1次元の井戸型ポテンシャル中の粒子とは異なって、回転運動は進行波になっているからである³⁷。回転方向は m_l の正負により逆転するようになっている。

³⁵角運動量演算子はデカルト座標系では $\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$ 2次元極座標では $\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi}$ で与えられる。

³⁶実は上の式は J に持ち込む過程でプラスマイナスの任意性があるのだけれど、それは、密かに無視して、何気なく m_l の正負に押しつけられるような顔をしている。

³⁷複素数で表される波は2次元面を円を描くように（もう一つの軸を入れると空間でらせんを描くように）振動していることを思い出して欲しい。

3.7.6 円周上の密度・角運動量と不確定性関係

円周上の粒子の存在確率密度は

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi}, \quad \psi^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im_l\phi} \quad (3.80)$$

より、 ϕ の絶対値の自乗は

$$|\psi|^2 = \frac{1}{2\pi} \quad (3.81)$$

と、円周上で均一になる。これは、量子数の値によらない。物理的には、このことは、円周上を回っている粒子を見つける確率は、円周上のどこでも一定であることを示している。両端がある井戸型ポテンシャルの場合とは、非常に異なっている。

ところで、運動量は、不確定性関係より、運動量の不確定性と位置の不確定性の中にそれらの積がある値以上になるという制限があった。同じような制限が角運動量と角度の間にも成立している。ところが、回転運動では角運動量が正確に定まっている。角運動量と角度の不確かさの積がある有限の値以上であるべきなら、角度の不確かさが無限大であることになる。 ϕ は、 $0 \sim 360$ 度で定義されているので、不確かさが無限ではないようにも思われるが、周期的境界条件は、実際の角度がマイナス ∞ からプラス ∞ までであることを要求しており角度の不確かさは無限の幅に広がっているのである。

3.7.7 重ね合わせにより作り出した定常波の形状

m_l の絶対値が等しく、符号が逆の波動関数を足し合わせると、角度分布を持つ波動関数となる。二つの波動関数を足したものと引いたものを考えると

$$\begin{aligned} \psi &= \cos m_l\phi \\ \psi &= \sin m_l\phi \end{aligned} \quad (3.82)$$

が出来る。これら2つは波動関数の張り出し方向が交互であり、直交した関数となっている。角度がある有限の領域に定まったことの引き替えとして、これらの波動関数は角運動量演算子の固有関数ではなくなっている。

$m_l = \pm 1$ の波動関数を重ね合わせたものを、ある角度方向の波動関数の絶対値を原点からの距離でプロットすると、2つの波動関数は図 3.25a のような互いに直角に張り出したお団子になる。これは、p 軌道の断面に類似している。続いて $m_l = \pm 2$ のものを同様にプロットすると図 3.25b となり、これは d 軌道に類似し

た形となっている。回転運動と、原子軌道には、大きな関係がありそうなことが感じられる図である。ただし、p軌道はともかく、d軌道には図の4つ葉のクローバーとは似ていない形状のものが存在する。3次元の回転運動を理解すると、それが何故かが分かるようになる。

3.8 3次元の回転

2次元の場合には、粒子の運動は円周上に限られていた。しかし、3次元になると球面上での動きになるために、赤道回りだけでなく上下方向の動きも存在する。上下方向の動きの角運動量ベクトルは、最初の回転軸と垂直方向に存在する。従って、2つの角運動量ベクトルを合成すると、最初の回転軸とは異なった方向に、新しい角運動量ベクトルが定められる。しかし、この軸が固定しているとは思ってはいけない。というのは上下方向の角運動量の方向は定まっていないので、合成された角運動量ベクトルの方向も特定の方向には定まっていないのである。

球の上下を貫く回転軸回りの回転は進行波である。それに対してこの軸を含む面での回転は定常波となる。例えば、ある瞬間に北極から南極に降りていく点を考えよう。この時の角運動量ベクトルは紙面の裏方向を向いている。この粒子が下に少し動く間に球が 180° 回転して粒子が反対側に来てしまった場合を考えよう。粒子は相変わらず上から下に動いているけれども、先ほどとは回転方向が反転しており、角運動量ベクトルも反転する。逆方向の回転運動が合成される結果として進行波ではない定常波となる。

3次元の球面上の粒子の運動も、デカルト座標ではなく、3次元の極座標を用い

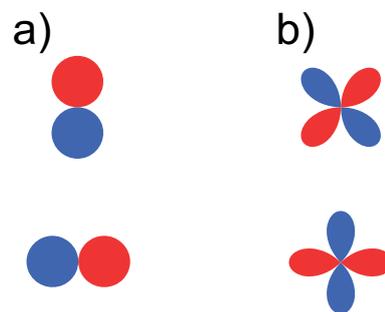


図 3.24: a: $m_l = \pm 1$ と b: $m_l = \pm 2$ の重ね合わせにより作られた存在密度分布のある波動関数。図では絶対値を示している。

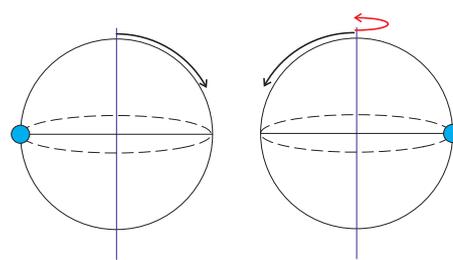


図 3.25: 北極から時計回りに動く粒子も、球体が 180° 回転してしまうと、北極から反時計回りに動く粒子になってしまう。

ると話が随分とシンプルになる。デカルト座標と

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\y &= r \sin \theta \sin \phi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}\tag{3.83}$$

という関係にある座標を導入する。ただし、 $0 \leq \theta \leq \pi$ 、 $0 \leq \phi \leq 2\pi$ 、 $0 \leq r$ である。 θ は、極角、 ϕ は方位角と呼ばれる³⁸。球面を地球儀とすれば、 θ は北緯・南緯に相当する方向の角度である。ただし、北緯と南緯は赤道で0で極で90度であるけれども、方位角は北極で0度、南極で180度となるように設定する。 ϕ は東経・西経に相当する角度で、こちらは0~360度の間で定義される。

極座標を用いると、2次元の場合と同じように微分演算子の形が変わるばかりでなく、体積素片もデカルト座標系とは異なる形になる。体積素片とは、単位体積を示す領域で、デカルト座標では $dx dy dz$ で示される立方体となるものである。

3次元のシュレディンガー方程式は2次元と同様な操作により、微分演算子を変換できる³⁹。得られるシュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \psi = E \psi\tag{3.84}$$

である、ただし、この式では球面上では r は一定で、 r の微分が含まれている項目は0となるとして、式を整理してある。

この式は、 θ と ϕ の2変数であり、2次元の井戸型ポテンシャルの場合と同様に、変数分離をしないと方程式を解くことが出来ない。2次元の井戸型ポテンシャルの場合に波動関数を x のみの関数 $X(x)$ と y のみの関数 $Y(y)$ の積で表したのと同様に、

$$\psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)\tag{3.85}$$

として変数分離を行う。途中の変形は2次元の井戸型ポテンシャルに比べると込み入ったものになる。結果だけを記すと

1. 球面上の粒子の波動関数は、極角 θ の波動関数と方位角 ϕ の波動関数に関する2つの式に変数分離できる。
2. 分離された片割れの ϕ の方は2次元の回転と同じ型式になっており、もう一つの θ の式は、かなりややこしいが、その解は随伴ルジャンドル関数と呼ばれる関数になることが知られている。

³⁸ここで θ がでてくることになるので、2次元では θ ではなく ϕ を角度として使っていた。

³⁹考え方は同じだが、手間ははるかに必要だ

3. 最終的な方程式は、 θ の関数と ϕ の関数の積となっており球面調和関数と呼ばれている。

となる。最終的な球面調和関数を θ の関数部分と ϕ の関数部分との積の形であることが明示的にわかるように表 3.2 にまとめた。

l	m_l	$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$	Y_{l,m_l}
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{8}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\mp \sqrt{\frac{15}{4}} \cos \theta \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$\sqrt{\frac{145}{16}} \sin^2 \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$	$\sqrt{\frac{145}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\sqrt{\frac{7}{8}} (5 \cos^5 \theta - \cos \theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^5 \theta - 3 \cos \theta)$
3	± 1	$\mp \sqrt{\frac{21}{32}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	± 2	$\sqrt{\frac{105}{16}} \sin^2 \theta \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	± 3	$\sqrt{\frac{35}{32}} \sin^3 \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 3i\phi}$	$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

表 3.2: 球面調和関数

表を見て気がつくのは、 $\Theta(\theta)$ は実数の波動関数であるのに対して、 $\Phi(\phi)$ は定数でなければ複素数の波動関数になっていることだ。これまで、複素数の波動関数は進行波を表し、実数の波動関数は定常波を表すと強調してきたけれども、そのルールはここでも成立している。赤道回り ($\Phi(\phi)$) では粒子は進行波として存在できるのに対して、北極から南極に向かう方向動きは往復運動をする定常波としてしか存在出来ない。

両者の違いは赤道に平行な粒子の運動と、両極を通らなければならない粒子の運動の違いによって生じている。赤道に沿って運動する粒子は赤道から北極側や南極側にずれても、 ϕ は $0 \sim 2\pi$ の値をもって変化できる。それに対して、両極を通る運動では、定義域が $0 \sim \pi$ となるためには、必ず両極を通過しなければならない。また、一組の ϕ の値の軌道だけでは、球面を覆えないので、全ての ϕ の値の軌道を通る必要がある。そうすると球を上から下へ走る粒子と下から上へ走る粒子が干渉を起こして往復運動をする定常波とならざるを得ない。

2次元の井戸型ポテンシャルの場合に、 n_x と n_y という2つの量子数が出現したのと同様に、3次元の球面上の粒子の波動関数にも2つの量子数、 l と m_l が出現する。しかし、2次元の井戸型ポテンシャルにおいて n_x と n_y が独立であったのとは異なり、 l と m_l の間には、 $|m_l| \leq l$ という制限がある。また、全エネルギーは l のみの関数で、

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (3.86)$$

となる。

3次元の回転の波動関数は立体的なイメージを描きにくい。ここでは、正距円筒図法に展開した地図風の描画を試みる。正距離円筒図法とは、緯度も経度も等間隔のメッシュとなった表現方法で図の上端が北極点、下端が南極点、そして中心が赤道にあたるところになる。

まず最初は $l=0$ の波動関数である。この時 m_l は0しか値を取れない。そして、波動関数は全球面上で一定の値を示す。この時、回転のエネルギーは0であり角運動量も0である。

$l=1$ の時は $m_l = \pm 1$ と0の三つの場合がある。 $m_l = \pm 1$ は逆方向に進む進行波で赤道での様子を描くと、赤道一回りでちょうど一周するらせん状態の波となっている。この時、緯度方向の波動関数は $\pm \frac{3}{\sqrt{4}} \sin \theta$ となっている。これは、赤道で最大で、両極で0となる関数型である。これより、赤道を離れて極に近づいていくと、波動関数の大きさは次第に小さくなっていく。極では異なる方位角の波動関数が接するために、波動関数の連続性より大きさが0になっている必要がある。極に近づくとつれて波動関数の大きさは小さくなるが、位相は変化しない。これは重要なことである。

m_l が1なら波動関数の ϕ 依存部分は $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$ であり、球を一周したあとで、ちょうど一回螺旋を描いている。 $l=2$ 、 $m_l=2$ なら2回転だ。この点は円周上の動きと基本的には同じである。一方、 $m_l=0$ の時は赤道回りでは波動関数は $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ でありその値は ϕ によっては変化しない。両極を結ぶ方は先ほどとは異なり、赤道面で波動関数が0になり、北半球は正、南半球は負の値をもつ形状になる。

3.8.1 3次元の回転の角運動量と角運動量の空間量子化

3次元の回転の運動エネルギーの式と運動エネルギーと角運動量の関係式より3次元の回転の角運動量は

$$J = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (3.87)$$

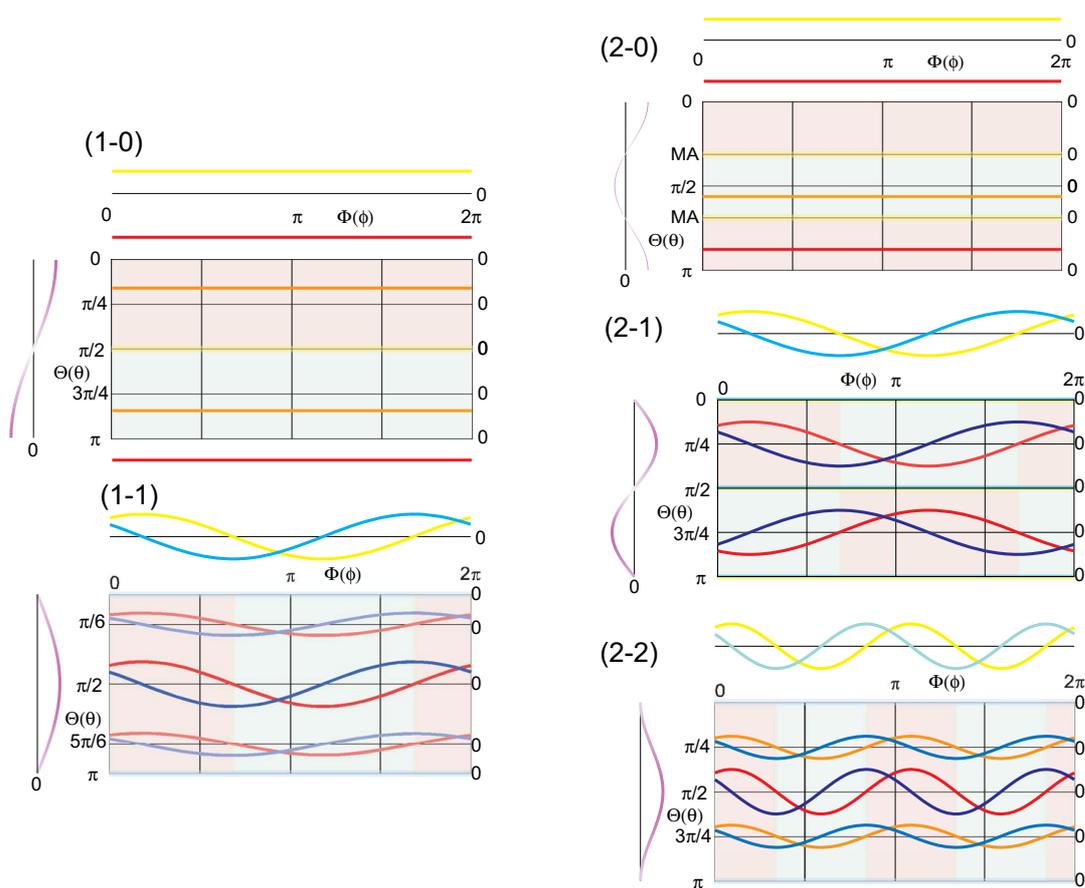


図 3.26: 3次元球面上波動関数のメルカトル図法による表示。(1-0)では波動関数の ϕ 成分は一定値で、 θ 成分は $\cos \theta$ である。このため、波動関数は北極で最大値、南極で負の最大値をとり、赤道で0となる。(1-1)では θ 成分は $\sin \theta$ で、両極で0、赤道で最大値1となる。 ϕ 成分は $e^{i\phi}$ で赤道を一周する間に一波長の繰り返しがある波となる。図では黄色で正弦波、水色で余弦波を示している。位相は任意である。図中の薄いピンクと青はそれぞれ波動関数の正弦成分が正と負の領域を示している。

で与えられる。一方、 ϕ に関する波動関数は2次元の場合と全く同じ形態なので、 z 軸回りの角運動量については2次元と同様に

$$J_z = m_l \hbar \quad (3.88)$$

である。

$l = 1$ 、 $m_l = 1$ の場合について、球面上の粒子の運動の全角運動量と z 軸回りの角運動量を計算すると、全角運動量は式(3.87)に $l = 1$ を代入して $J = \sqrt{1(1+1)} = \sqrt{2}\hbar$ である。 z 軸回りの角運動量は式(3.88)に $m_l = 1$ を代入して $J_z = \hbar$ となる。

両者の値の食い違いは、球面上の粒子の動きでは、赤道面だけでなく、その上下方向にも粒子が動くことによって生じている。上下方向への粒子の動きも定常波としての回転運動であり、その分の角運動量が生じるのである。この状態において、全角運動量ベクトルの z 軸への射影成分は z 軸回りの角運動量と等しくあるべきだから、全角運動量が z 軸回りの角運動量の $\sqrt{2}$ 倍の大きさであることより、全角運動量ベクトルは z 軸に対して45度傾いた方向を向いていることになる。

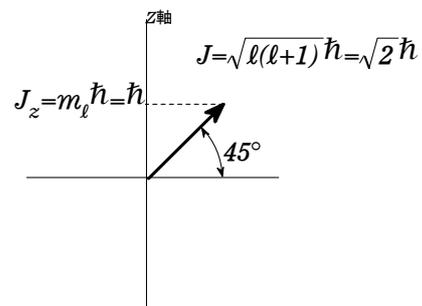


図 3.27: $l = 1$ 、 $m_l = 1$ の場合の全角運動量ベクトルと z 軸回りの角運動量の関係。全角運動量の z 軸への射影が z 軸回りの角運動量と等しくなるべきことより、全角運動量ベクトルは z 軸に対して 45 度の角度を向いていることになる。

これに類似する古典的な状況を考えると、傾いたコマがあてはまるのが分かる。垂直方向から軸が傾いたコマでは地面に垂直な軸方向には単振動の動きが生じている。もちろん、これは垂直方向を Z 軸にとったから生じていることで、コマの回転軸を Z 軸と考えれば角運動量ベクトルは Z 軸方向を向いていることになる。しかし、コマの回転軸は歳差運動により動いており固定したものではない。固定した Z 軸は重力に鉛直な方向にとるのが妥当である。

原子核回りをまわる電子の運動を実験的に調べるときには、試料に磁場を掛けて、回転状態毎にエネルギーの違いを作り出すことが行われる。電荷をもった粒子が回転運動をしていると、ソレノイドコイルに電流を流したのと同じように回転運動に垂直な方向の磁場が生じる。このため外部から磁場を印加すると回転状態に依存したエネルギー変化が発生するのである。この時、 Z 軸は磁場方向となる。

もっとも、古典的な状況では垂直方向に対する傾きは連続変化するのに対して、 $l = 1$ の場合を考えると傾き方向は m_l の取り得る値 -1 、 0 、 1 の 3 つのみであり、 Z 軸に対する角度も ± 45 度か 90 度の 3 通りしかないという結果になる。この違いは、古典的な状況では回転の量子数 m_l が極めて大きな数であり磁気量子数 m_l も

大きな範囲で変化できるので個々の変化の間隔が狭く、連続に見えるようになるためである。

たとえば、質量 1kg の錘がある点から長さ 1m の紐で繋がって、毎秒 1 回回転している状況を考えよう。この時の角運動量は 2π であり、 m_l は $2\pi/\hbar = 6 \times 10^{34}$ 程度の巨大な数になる。球面調和関数の θ 部分には $\sin^{l-m_l} \theta$ という項が存在している。 $l - m_l$ が十分大きな値の場合には極角方向の分布は、ほぼ赤道周辺に偏ることになる。錘をつけた紐をぐるぐる回すと歳差運動的な要素がなくほぼ平面内を動くような回転が実現できるのはこのためである。

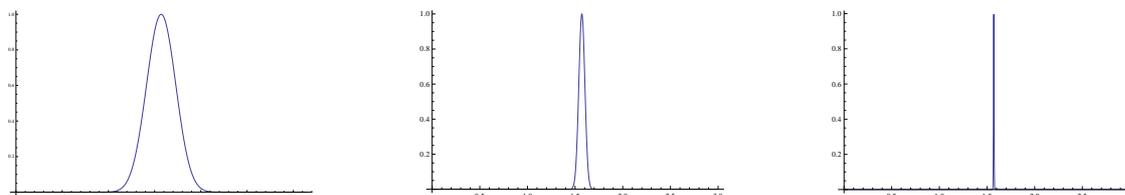


図 3.28: 球面調和関数の θ 依存部分。左から $l = m_l = 40$ 、 $l = m_l = 1000$ 、 $l = m_l = 100000$ の場合

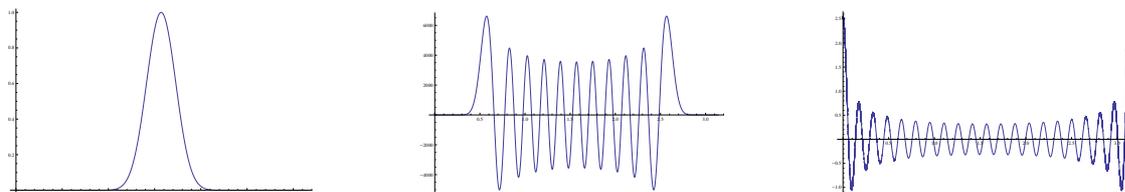


図 3.29: 球面調和関数の θ 依存部分。 $l = 40$ に固定した状態で、左から $m_l = 40$ 、 $m_l = 20$ 、 $m_l = 0$ と変化させたもの

一方、量子数が 1 に近いような状態では上に記したように、Z 軸に対して回転軸が取れる方位は離散的な幾つかの値に限られる。これを角運動量の空間量子化と呼ぶ。Z 軸に対して回転軸が何度傾いているかは正確に定まるものの、傾き方向は定まらないことに注意せよ⁴⁰。

角運動量の空間量子化（ただし、球面上の粒子の運動に対するものではなく、古典的な自転運動に対応するスピンの空間量子化）は、分子の局所的な化学構造を決定するための分析機器（NMR）に用いられている他、最近では NMR 技術を活用した MRI という診断装置として医療現場において活躍している。

⁴⁰アトキンスの教科書には、ここで傾きが定まらないことと歳差運動を分けて考えるべきとの記述がある。実際問題として Z 軸を定めるために外場を印加した場合には、回転体の回転軸を変化させる力が働くので、必然的に歳差運動も生じてしまう気がするわけだけれども、 $m_l = 0$ の状態を考えると Z 軸回りの角運動量は 0 なので歳差運動とは矛盾する状況になる。この時以外は歳差運動を考えても矛盾することは生じないだろうと思う

第4章 原子の構造

前の章まででは、量子力学の基本的な枠組みと、いくつかの簡単な場合における波動関数と状態のエネルギーなどを扱った。物理系の量子力学コースでは、この後で粒子同士の衝突などを扱うことが多いのであるけれども、量子化学のコースでは衝突問題は扱わずに、原子の構造へと話が進んでいく。

4.1 素粒子

物質は原子から構成されている¹。原子はもともとはそれ以上分割出来ない物質の究極の存在として大昔のギリシアで考えられたものだ。近代科学の発達に伴い、化学反応の定比例性などから、化学者の間で原子という概念が復活し、そして、20世紀になって疑い深い物理学者も物質が微粒子から出来ていることを認めるようになった。しかし、それと平行して原子の構成要素である電子が発見され、原子はより微細な粒子から出来ていることが明らかになった。そして、原子の構成要素である原子核も陽子と中性子に分割出来ることが分かった。さらに、陽子や中性子はクォークと呼ばれる素粒子が、3つずつ組み合わさったものであることが明らかになった²。

今のところは電子やクォークを作っている、より小さな粒子は見つかっていない。現在の標準的な物理理論では、電子やクォークは内部構造である基本粒子であるとされている。また、実験的にも原子核までは原子核同士をぶつけると、それを構成する粒子が飛び散ったのに対して、陽子や中性子どうしをぶつけてもクォークには分裂せず別の物に変わって飛び散るようになる。生じることが変化する³のである。

¹物によっては原子の手前に分子がある。これは共有結合に限られる話だ。「鉄を叩いて分子をしめる」なんて文言を聞くとくらくらしてしまう。

²陽子と中性子とでは、異なるクォークの組み合わせになっている

³クォーク間の力は距離が離れるほど強くなるため（まるで絶対に切れないバネでつながっているかのようだ）、陽子や中性子からはクォークを取り出すことは出来ない。クォークの質量は電子の10~20倍程度で、クォークが3つ集まっても最大でも電子の60倍程度にしかならない。しかし、陽子や中性子は電子よりも1800倍以上も重たい。クォーク単体の質量とクォークが3つ集まった状態の質量差は、クォーク間の結合エネルギーにより生じていると考えられている。

世の中の物が安定に存在するので、陽子、中性子、電子は安定なものであると考えがちであるが、中性子は単体では不安定で、約12分の半減期で陽子と他の粒子に崩壊してしまう。幸いなことに原子核の中では、陽子との相互作用により中性子は安定化し崩壊しない。もっとも、原子核の中に中性子が過剰に存在すると、陽子との相互作用による安定化が不十分になり中性子の崩壊が生じる。原子核の β 崩壊である。

陽子は「大統一理論」という素粒子の理論によると、非常に長いけれども有限の寿命を持つとされている。これを実験的に確認するための装置がカミオカンデだ。カミオカンデは中性子とは結合していない裸の陽子、別名水素原子核を沢山含む透明な物質を大量につめたタンクの周囲に高感度の光検出器を設置して、内部の透明物質中の陽子が崩壊したときに発する光を捉えるための装置である⁴。しかし、カミオカンデの実験結果によると、陽子の崩壊確率は理論予想よりは小さいようで、理論の改良が求められている（と思う）。

素粒子を扱う物理の究極理論では、粒子の存在自体が課題になり、その時には電子や陽子は決して不滅の物ではなく、生成消滅をするものになる。これは、シュレディンガー方程式を使った量子論の枠組みでは扱えない問題である。なにしろ、シュレディンガー方程式を用いる量子化学の枠組みでは粒子は生成も消滅もせず不変の物として議論が進行するのである⁵。ここでは、素粒子については物質の性質を理解するために最低限必要なことだけを扱い、それ以上のことには触れないことにする。

4.1.1 素粒子が互いに区別出来ない

板で2つに仕切ることのできる箱があるとする。この箱にビー玉を2つ放り込む。そして、よく降りながら仕切りの板をいれる。すると、

- 箱の右側に2つのビー玉がある

⁴もともと陽子崩壊の観察を目的として先代のカミオカンデが建設された。カミオカンデは陽子崩壊は見つけられなかったが、マゼラン星雲で超新星爆発が生じたときのニュートリノを検出してしまい、それで有名になり、より巨大なスーパーカミオカンデが作られることになった。なお、内部にある透明で陽子を沢山含んでいる物質は水である。カミオカンデは岐阜県の神岡鉱山の地下に設置されているが、同じ鉱山にはニュートリノ観察を目的としたカムランドもある。カムランドは低エネルギーのニュートリノを検出できる装置で、水ではなく有機物の液体シンチレータを用いている。

⁵日常的な現象の範囲でも、物質と光の相互作用を扱おうとすると、光の吸収や放出に伴って光量子の数が変化するために、粒子の生成消滅を扱えるように拡張した量子力学を使わないと厳密な議論はできない。シュレディンガー方程式の枠組みで光との相互作用を扱うには、物質のエネルギー状態に関してはシュレディンガー方程式を用いて量子論で扱い、光に関しては古典的な電磁場として扱う半古典的手法を用いる。通常の光の吸収や発光を扱うには半古典的手法で充分である。

- 箱の左右に一つずつビー玉がある
- 箱の左側に2つのビー玉がある

という3つの状況が出現しうる。それぞれが出現する割合は1:2:1のはずである。というのはビー玉にビー1とビー2と番号をつけると箱の左右にビー玉が1個ずつというのは、左にビー1、右にビー2の時と左にビー2、右にビー1の2つの場合がありうるからである。

同じような実験を素粒子を使って行くと、それぞれが出現する割合は1:1:1になる。この結果に対して、何故そうなるのかは大きな疑問ではあるけれども、それは電子の波動性の実験結果を知ったときの当惑と同じもので、このような実験結果に対してその理由を考えても得るところは少なく、人がやらなければいけないことは、そのような割合になるためには、素粒子がどのような性質を持っていないかならなければならぬかを考えることなのである⁶。

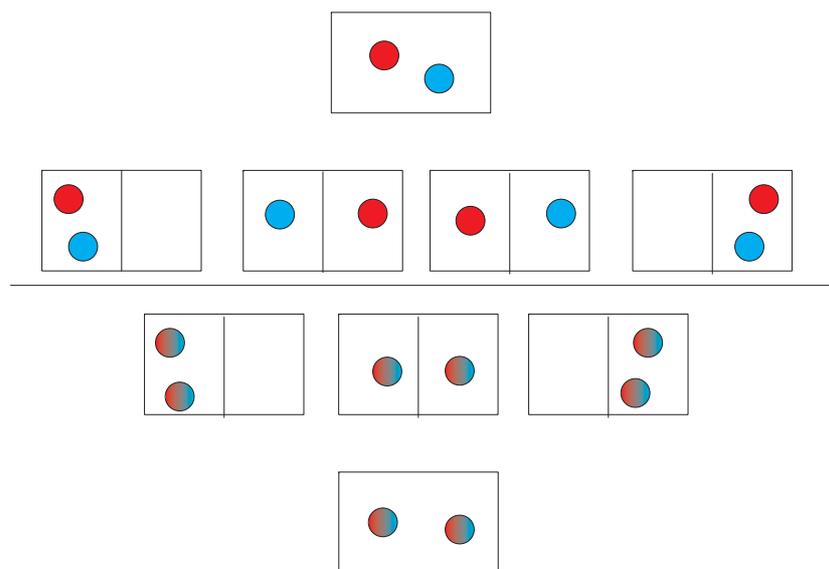


図 4.1: 2つに区切られた箱の中に粒子を入れて区切った時の場合の数。普通のビー玉と素粒子では値が異なっている。

どのような性質を持っていれば1:1:1になるかと言え、素粒子がビー玉とは違って、素(1)とか素(2)というようなラベル付けができない、互いの区別がつかない

⁶もちろん、普通の実験結果については、何故そうなっているのかを深く考えることが重要である。特に、数式などでフィットを行う場合は、フィットに用いる関数が理論的には間違っただのもであっても、実験した値の範囲や誤差によりフィット出来るように見えてしまうことなどもあり、思考を誤らせる元にもなる。

存在であればよい。その時には、左右に一個ずつとなる場合の数が1となる。電子や陽子や中性子といった素粒子は、互いにまったく区別のつかない物なのである。そしてまた、素粒子からできている原子や分子も、少なくとも気体状態では互いに区別がつかない（これは気体の自由エネルギーを計算するとき効いてくる）。原子や分子が集合して固体になったときには、凝集体の原子数や配置が違っていけば区別がつく。また、同じ元素でも同位体間は明白に区別が可能である。どこまでが区別がつかない世界で、どこからが区別がつく世界なのかは、物質の状態にも依存する。でも二つの粒子が区別がつくという、人間が感じている「世界」の常識は、かならずしも原子や電子の世界では成立していないのである。

電子や陽子といった、素粒子は、粒子性と波動性を同時に持ち合わせているものであることは、これまでの授業で説明した。そして、ここで同種の粒子はまったく区別がつかないという、あらなた性質が出てきたわけであるけれども、私たちが目にする世界で、これに類似する性質のものを考えると、紐の結び目が該当するように思う⁷。

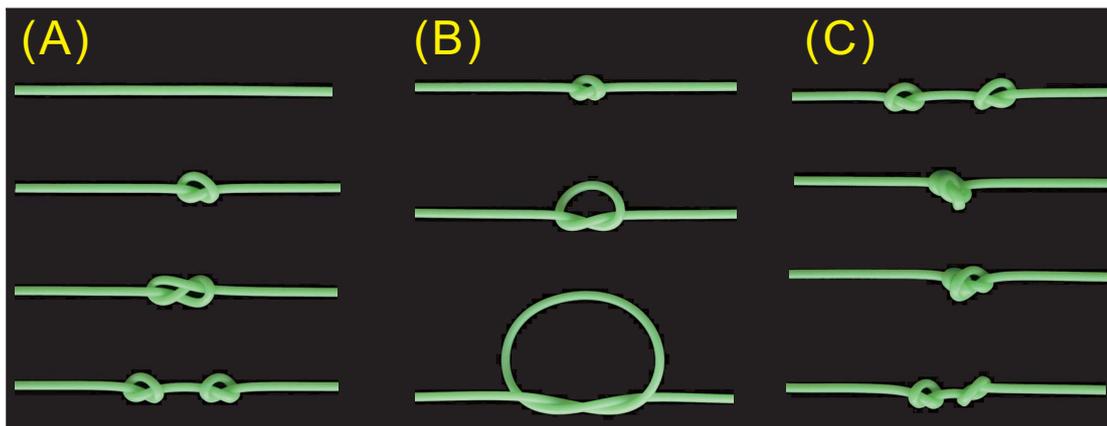


図 4.2: 素粒子は紐の結び目に似たところがある。(A) 結び目がない紐が背景の空間として、紐に結び目を作ると数えられるものが出てくる。異なる形状の結び目は別の粒子に対応する。同じ結び目でも、鏡面対称性を持つものも作れる。(B) 紐の結び目は締め方により大きさが変化する。(C) 二つの結び目をくぐり抜けさせる。もともと数えられるが区別がつかないものなので、すり抜けたのかはねたのかの区別は意味がない。

縄跳びの縄のような紐を考えると、それを使って波動を伝えることができる。波動はぴんとはった紐の位置からの変位であり、その変位が紐の上を伝わっていく。しかし、この時紐自体は動いてはいかない。通常の波動は単なる変位だけれど、同じ変位として、紐に結び目を作ることができる。この結び目は、紐の両側を離してほどこかない限りは、消えることのない変位である。変位であるという意味にお

⁷この類推は次の脚注に記すように、正しくはない。とはいえ、正しい状況をイメージできるようなものを見いだすことができなかつたのでこのまま残している

いて波としての性質を持っているわけだけれども、一方で、普通の波とは違って数えられる存在である。そして、結び目を固くしめてしまわないように注意すれば、結び目を紐の上で移動できるこの時、摩擦などによる抵抗が働くわけだけれども、ここで、 $F = ma$ という式を思い起こせば、結び目に質量があるという言い方も可能である。最初に作った結び目は普通の「止め結び（一重結び）」であるが、同じような止め結びでも「八の字結び」と言われる止め方もある。この二つでは結び目を動かそうとしたときの抵抗が異なる。ということは、これら二つの結び目の質量が異なっていることになる。

また、二つの結び目は一方が一つを素通りして先に進むことができる。この時、素通りするプロセスを見ていなければ、どちらが出てきたのかの区別は意味をなしていない。

ここまで、素粒子が空間の結び目であるような説明を行ってきたけれど、超弦理論が対象としている高次元の空間では結び目は勝手に解けてしまうために安定には存在できない。超弦理論では素粒子を結び目としてではなく、定まった振動体として考えているらしいのだけれど、何がそれを安定させているかは、とりあえず、私の理解の外側にある⁸。

4.2 フェルミ粒子とボーズ粒子

素粒子が互いに区別がつかない物であるということから、2つの素粒子の交換に関する面白い考察が出てくる。

図4.3に示したような、区切られた箱に入った2つの粒子を考えよう。同種の素粒子が同じ物で番号付けが出来ないのだけれども、ここでは話の都合上、箱Iに粒子1が入った状態の波動関数を ψ_{I1} 、箱IIに粒子2が入った状態を ψ_{II2} と記すものとする。この時、全波動関数 Ψ は2つの波動関数の積であり、 $\Psi_{12} = \psi_{I1} \times \psi_{II2}$ となる。しかし、素粒子は区別がつかないので、2つの粒子を入れ替え

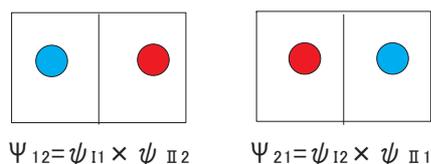


図 4.3: 粒子を入れ替えても区別はまったくつかないので、2つの状態は観測できる限りでは区別がつかない

⁸最初はこの部分はトポロジカルな欠陥（結び目の拡張のようなもの）であると記していた。でも超弦理論の理論屋さんと話していたら、11次元時空では、ほとんどの結び目は勝手に解けてしまうとのことで、アナロジーとして成立しないことが分かった。超弦理論では時空の振動として素粒子が出現するらしいのだけれど、では、その振動のスケールが何で決まっているかという話になったあたりで、双方が困ってしまいそのままになった。いずれ、私でも納得できる説明を知ったら、この部分は変更になるであろう。

た $\Psi_{21} = \psi_{I2} \times \psi_{II1}$ でも、物理的にはまったく区別がつかない⁹。

それ故に、 $\Psi_{12} = \Psi_{21}$ と書きたくなるのだけれど、波動関数自体は物理的に観測できるようなものではなく、物理的に同一ということは、存在確率密度でしか議論できないので、正しくは $|\Psi_{12}|^2 = |\Psi_{21}|^2$ であり、これより、 $\Psi_{12} = \pm \Psi_{21}$ となる。つまり、波動関数は粒子の入れ替えに対して、そのままであるか、符号が反転するかのいずれかとなる。符号が変化しないか反転するかは、粒子の種類により定まっており、粒子の入れ替えに対して波動関数の符号が反転するような粒子をフェルミ粒子、反転しない粒子をボーズ粒子という。

フェルミ粒子とボーズ粒子の違いは粒子の入れ替えに対して波動関数の符号が変化するかどうかだけである。しかし、この、一見、なんでもないような違いが実際の世の中に非常に大きな影響を与えている。

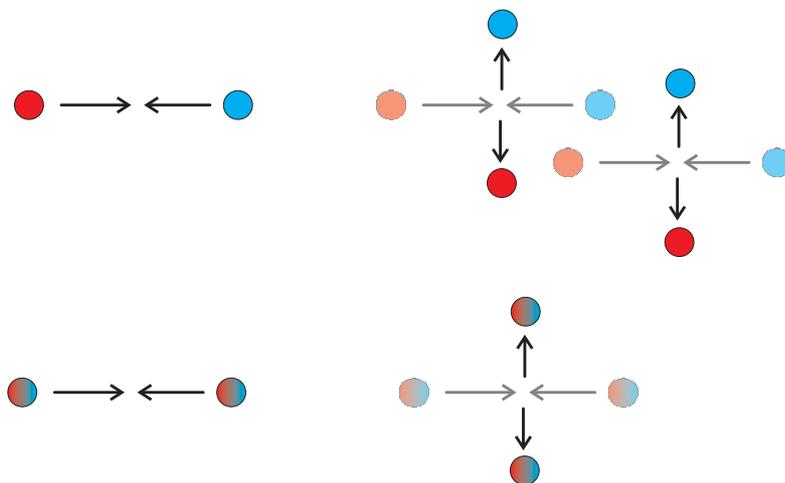


図 4.4: 2つの粒子が正面から衝突して、90度方向に散乱した状態。この時に粒子の散乱の仕方は2通りあるはずであるが、どちらが生じたのかはまったく確認することができない。

図 4.4 は 2 つの粒子が正面衝突して 90 度方向にはね返る絵である。このような衝突を起こすのは粒子 1 が図で上にはねる場合と、下にはねる場合の 2 つの場合がある。実際に実験をやった場合にどちらが起こったかは、不確定性関係と粒子の同一性故に区別が付かない。従って、このような衝突が後の波動関数は 2 つの起こりうる状態の和となる。即ち、

$$\Psi = \Psi_{12} + \Psi_{21} = \psi_{I1} \times \psi_{II2} + \psi_{I2} \times \psi_{II1} \quad (4.1)$$

⁹図ではそれを明示的に示すように数字を振ってあるが、実際の粒子ではこんな区別はない

ここで、フェルミ粒子なら $\Psi_{12} = -\Psi_{21}$ でありそれ故に90度方向への散乱の波動関数 $\Psi = 0$ となる。このことはフェルミ粒子どうしを衝突させたときには90度方向への散乱成分が0となることを示している。一方、ボーズ粒子の場合は $\Psi_{12} = \Psi_{21}$ であり Ψ も有限となる。つまりボーズ粒子では90度方向の散乱が生じるのである¹⁰。

粒子の衝突後の散乱パターンがフェルミ粒子とボーズ粒子で変わってしまうのは、なかなかすごい話ではないだろうか。しかし、フェルミ粒子とボーズ粒子の違いは、もっと大きな違いを世の中に引き起こしている。それは、2つ以上のフェルミ粒子は同じ量子状態を取れないということである。

ここで、1次元の井戸型ポテンシャルの最低エネルギー状態を考えることにする。この状態に2つの粒子を入れることを考える。すると

$$\Psi_{12} = \psi_1\psi_2 + \psi_2\psi_1 = \psi_1\psi_2 - \psi_1\psi_2 = 0 \quad (4.2)$$

となり、2粒子の波動関数は0になってしまう。波動関数の値が0ということはその絶対値の2乗を積分したものも0になる。別の言葉で言うと、2つの粒子を入れたつもりなのだけれど、その結果は粒子が存在しない状態になってしまったという不可解な状況なのである。この状況は別の言い方をすると2つ（以上）のフェルミ粒子が同じ量子状態をとる確率は0である。さらに、シンプルに言うなら「2つ（以上の）フェルミ粒子は同じ量子状態を取れない」という言い方になる。実に、フェルミ粒子のこの性質のおかげで、全ての電子がエネルギーがもっとも低い軌道に落ち込まないでいられるのである。そう、電子はフェルミ粒子なのである。

一寸待つて欲しいと思った人もいるのではないだろうか。何故なら、水素原子のK殻には2個の電子が入っている。ということはK殻の波動関数は2種類なければいけないことになる。少し先走ってしまうと、K殻は $l=0$ に対応する波動関数による軌道である。しかし、 $l=0$ の球面調和関数は $l=0$ 、 $m_l=0$ の一種類しかない。軌道は2重には縮退していないのである。それなのに何故2つの電子が1つの軌道に入ることができるかという、電子にはスピンという性質があって、スピンの方向により2種類の状態を取り得るからなのである。

4.3 スピン

素粒子は、それぞれ固有の性質を持っている。例えば教科書の表紙裏を見れば、電子の質量として、 $9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ 、陽子の質量は $1.67 \times 10^{-27} \text{kg}$ とあるし、また、電子の電荷（電気素量）は $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ となっている。教科書に書いてある電子

¹⁰実際には次に述べるスピンの要素があるため、ここまで話は単純ではない。

や陽子の物性値はこれだけだけれども、素粒子の性質を記述するためには、この二つ以外にいろいろなパラメータが必要になる¹¹。それらのパラメータのほとんど全ては原子核を不変のものと考えてよい材料科学の分野では気にしなくてよいものであるけれど、唯一スピンだけは物性にも関与してくるために考慮しなければならない。

スピンとは、古典的なイメージでいうなら粒子の自転に相当するようなものである。相当するようだと記したのは、電子などのように、そもそも内部構造や大きさが定かでないようなものに対しては、自転という概念が適用できるとは考えにくいのだけれども、兎に角、ある種の素粒子は有限の角運動量を持っている。そして、角運動量の大きさは同種の素粒子においてはすべて同一である。つまり、角運動量は、質量や電荷と同様に素粒子に固有の物性値なのである。通常、 \hbar 単位で表した角運動量の大きさをスピンと呼ぶ。3次元の回転では角運動量量子数は0、1、2、…という整数であったが、スピンは整数に加えて、1/2、3/2、といった、整数を2で割った値（半整数）の場合もあることが知られている。ちなみに、主な素粒子のスピンの大きさ l_s は

- 電子 1/2
- 陽子 1/2
- 中性子 1/2
- 光子 1
- 重力子 2

である。これらの粒子のうちで、スピンの半整数のものはフェルミ粒子、スピンの整数のものはボーズ粒子である。一般的にフェルミ粒子は物質を構成する粒子で、ボーズ粒子は粒子間の力を司る粒子である。

電子のスピンは1/2なので、これを全角運動量の式に代入すると

$$J_e = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2} + 1} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \hbar \quad (4.3)$$

同様に z 軸回りの角運動量は

$$J_{Ze} = \frac{1}{2} \hbar \quad (4.4)$$

¹¹たとえば、電荷ならぬ色荷と呼ばれる量子数なども存在する

となる。両者の大きさを比べると比が 0.81 で Z 軸から約 35 度傾いた方向に回転軸が向いていることになる。 m_l の絶対値の制限は軌道角運動量と同じで

$$|m_l| \leq l_s \quad (4.5)$$

となる。つまり、電子の場合空間配置から下向きもあり、スピンの空間配置は 2 通り可能であることになる。ここで見たように、回転軸は Z 軸に平行ではなく傾いているわけだけでも、Z 軸の正方向にある状態をアップスピン、下方向にある時をダウンスピンと呼ぶ。電子のスピンにはアップとダウンの二通りの可能性がある。

3次元の回転の空間量子化のところで記したように、電子が 1 個の場合に、そのスピンのどちらの方向を向いているかは問題にはならない。しかし、スピンの向きを調べようとして外から磁場を印加するとそれが Z 軸方向となる。

同じ軌道に 2 つの電子が入る場合は、実際に回転軸がどちらを向いているのかは分からないけれども、1 つの電子ともう一つの電子では、逆向きになっていなければならない。というのは一つの電子はスピン運動により、その回りに磁場を作っており、その磁場が空間の方向を決めているので、もう一つの電子は、その磁場に対して特定の方向を向かなければならないからである。電子はフェルミ粒子であり、同じ軌道にいる電子が同じ方向を向くと、波動関数が完全に等しくなってしまうため、2 つの電子が同じ軌道にはいる場合にはスピンは必然的に逆向きになる。実際の空間で、一つの軌道に電子が 2 つ入った状態で、その電子のスピンの方向がどちらを向いているかは分からないけれど（逆方向の横向きかもしれない）、そのような場合でもアップ・ダウンと呼ぶ。一つの軌道にアップとダウンスピンの電子が詰まった場合には、軌道全体のスピンは 0 となる。

陽子や中性子はクォークからなる複合粒子であり、クォークも $1/2$ のスピンを持つフェルミ粒子である。陽子や中性子のスピンの $1/2$ であることは、それらの中に含まれている 3 つのクォークのうち、2 つのクォークのスピンがアップとダウンで打ち消されていて、打ち消されなかった 1 つの $1/2$ が表に出てきていると考えれば納得できる¹²。

¹²同様に陽子や中性子からなる原子のスピンも、中に含まれる粒子数で定まっていて、普通のヘリウムは 2 個の陽子と 2 個の中性子、そして 2 個の電子ならなり、全体ではスピン 0 のボーズ粒子であるのに対して中性子の 1 個足りないヘリウム 3 はフェルミ粒子であることが知られている。その結果として、普通のヘリウムは低温で超流動と呼ばれる現象を起こすのに対して、ヘリウム 3 は同程度の温度では超流動性を示さない。